

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002417

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-042024  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2004年 2月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2004-042044

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-042044

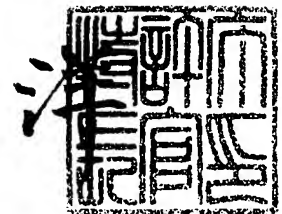
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

2005年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	040329
【提出日】	平成16年 2月18日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C25B
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
【氏名】	横田 洋
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
【氏名】	早川 淳一
【特許出願人】	
【識別番号】	000000239
【氏名又は名称】	株式会社荏原製作所
【代理人】	
【識別番号】	100089705
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区ユアサハラ法律特許事務所
【弁理士】	
【氏名又は名称】	社本 一夫
【電話番号】	03-3270-6641
【選任した代理人】	
【識別番号】	100075236
【弁理士】	
【氏名又は名称】	栗田 忠彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092015
【弁理士】	
【氏名又は名称】	桜井 周矩
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092886
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村上 清
【選任した代理人】	
【識別番号】	100102727
【弁理士】	
【氏名又は名称】	細川 伸哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100112634
【弁理士】	
【氏名又は名称】	松山 美奈子
【選任した代理人】	
【識別番号】	100114904
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小磯 貴子
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	051806
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0201070	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法。

【請求項 2】

硫黄除去装置を用いて還元性ガス中の硫黄分を 1 ppm 以下好ましくは、0.1 ppm 以下として陽極側に供給することを特徴とする請求項 1 記載の水素製造方法。

【請求項 3】

該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅－亜鉛系脱硫材、銅－亜鉛－アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素製造方法。

【請求項 4】

固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路、及び還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路を具備し、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路に硫黄除去装置を配したことを特徴とする水素製造装置。

【請求項 5】

該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅－亜鉛系脱硫材、銅－亜鉛－アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする請求項 4 に記載の水素製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素製造方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼却炉やガス化熔融炉、ガス化炉といった廃棄物類の処理施設や、製鉄所、工場、火力発電所、地熱、下水処理場の消化ガスなどの還元性ガスを、固体酸化物隔膜を用いた高温水蒸気電気分解槽の陽極側に供給することによって、効率よく高純度水素ガスを製造する方法において、電気分解槽の耐久性を著しく向上させる方法に関するものである。

【0002】

本発明方法によって製造される高純度水素ガスは、燃料電池自動車用途、定置用燃料電池用途、携帯用燃料電池用途などや、水素を原料とする化学製品生産者に供給することができる。

【背景技術】

【0003】

水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスは、一酸化炭素を水蒸気改質で水素化した後に水素を分離精製して化学工業用や燃料電池用燃料などに有効に利用できる。しかし、最近実用化に近い技術として期待されている高分子電解質燃料電池では白金を触媒として使用しているために燃料の水素中に含まれる一酸化炭素をほぼゼロにする必要があり、高純度水素を得るためのガス改質・精製が煩雑であり操作性や経済性が問題となる。また、熱分解ガスで発電した電力を利用する電解法では比較的簡単な構成で高純度の水素が得られるが、電力消費が極めて大きい。これらの水素製造法に対して、水蒸気を800℃程度の高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法がある。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6,051,125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

【0004】

かかる課題を解決するための手段として、本発明者らは、先に、(1)廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、(2)高温水蒸気電解槽の陽極側に(1)の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、(3)水素と一酸化炭素を主成分とする(1)の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽の陽極側に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置を提案し、特許出願した(特願2002-249754号)。当該特許出願で提案した発明は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することにより、電解槽の陽極側において酸素イオンと還元性ガスとが反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、700～800℃の高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさせることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。

【0005】

なお、ここで「還元性ガス」とは、下記に説明する水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、焼却炉やガス化熔融炉、ガス化炉といった廃棄物類の処理施設で生成する熱分解ガス、製鉄所、工場、火力発電所、地熱発電所などの排ガス

及び副生ガス、下水処理場の嫌気性消化ガスなどが挙げられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述の各種還元性ガス中には高濃度の硫黄分が含まれることが多い。例えば、排水等のメタン発酵の消化ガス（バイオガス）や、ガス化炉の熱分解生成ガスなどには、数百ppmオーダーの硫黄分が含まれる。従って、電解槽の陽極側に還元性ガスを供給する上述の水素製造方法においては、供給される還元性ガス中に含まれる硫黄分によって、電解装置の性能が徐々に低下するという問題があった。本発明の目的は、かかる問題を解決し、高温水蒸気電解による水素製造装置の耐久性を著しく向上させる手段を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記の問題を解決する手段として、固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法を提供する。更に、本発明者らの研究により、電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度を1ppm以下、より好ましくは0.1ppm以下にすることにより、電解装置の運転性能が著しく向上することが見出された。すなわち、本発明の他の態様は、硫黄除去装置を用いて還元性ガス中の硫黄分を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下として陽極側に供給することを特徴とする上記記載の水素製造方法に関する。

【0008】

以下に本発明の各種態様を説明する。まず、本発明において使用される固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を図1を参照して説明する。

【0009】

図1の装置において、高温水蒸気電解槽113は、固体酸化物電解質の隔膜114によって陽極側115と陰極側116に仕切られている。高温水蒸気119を電解槽の陰極側116に、還元性ガス110を電解槽の陽極側115に供給して、電力117をAC-D C変換器118で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側116に供給された高温水蒸気119は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素120が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素121は、固体酸化物電解質の隔膜114を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側115に移動する。陽極側115では、酸素121が還元性ガス110と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、酸素が陽極側に移動するのに必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

【0010】

本発明は、かかる高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に電解装置に供給することを特徴とする。図2に本発明の一態様にかかる水素製造装置のフローを示す。図2に示す装置において、ガス化炉の熱分解生成ガス、下水処理場の嫌気性消化ガスなどの還元性ガスは、まず硫黄除去装置によってガス中の硫黄分を低減せしめた後、高温水蒸気電気分解槽の陽極側に供給される。電気分解槽の陰極側には高温水蒸気が供給され、両極に電力を印加することによって、水蒸気の電気分解が行われ、電解槽の陰極側から生成水素を含有するガスが、陽極側から排ガスが生成する。

【0011】

本発明方法において、硫黄除去装置としては、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材を組み込んだ通ガス装置を使用することができる。これらの硫黄除去材は、金属材料、合金材料については例えばハニカム充填材の形状で、また金属担持材料や銅-亜鉛系脱硫材、銅-亜鉛-アルミニウム系

脱硫材などについては、粉粒体や多孔質粒子の形態で用いることができる。具体的には、例えば、粉粒体や多孔質粒子の形態の上記硫黄除去材を、ガスカラム内に充填し、これに還元性ガスを通ガスすることによって、還元性ガス中の硫黄分を除去することができる。このような手法を採用することによって、還元性ガスの温度を過度に下げることなく、硫黄分を除去して高温水蒸気電気分解槽に供給することができるので好ましい。

#### 【0012】

本発明において硫黄除去材として用いることのできる銅-亜鉛系脱硫材は、例えば、銅化合物（例えば硝酸銅、酢酸銅等）と亜鉛化合物（例えば硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）の水溶液を使用して、通常の共沈法によって沈殿を生じさせ、生成した沈殿を乾燥し、300℃程度で焼成して、酸化銅-酸化亜鉛の混合物を得た後、不活性ガスによって希釈した水素ガスの存在下で150～300℃程度で還元処理することによって形成することができる。また、得られる銅-亜鉛系脱硫材に、酸化クロムのような他の金属酸化物を他の担体成分として配合することもできる。

#### 【0013】

また、本発明において硫黄除去材として用いることのできる銅-亜鉛-アルミニウム系脱硫材は、例えば、銅化合物（例えば硝酸銅、酢酸銅等）と亜鉛化合物（例えば硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）とアルミニウム化合物（例えば硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）の水溶液を使用して、通常の共沈法によって沈殿を生じさせ、生成した沈殿を乾燥し、300℃程度で焼成して、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウムの混合物を得た後、不活性ガスによって希釈した水素ガスの存在下で150～300℃程度で還元処理することによって形成することができる。また、得られる銅-亜鉛系脱硫材に、酸化クロムのような他の金属酸化物を他の担体成分として配合することもできる。

#### 【0014】

なお、上述したように、還元性ガスは、本発明方法によって還元性ガス中の硫黄分を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下とした後に、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給することが好ましい。本発明者らの研究によって、電解装置の陽極側に供給される還元性ガス中の硫黄分濃度を上記の数値以下にすることによって、電解装置の耐久性を著しく向上させることができることが分かった。

#### 【0015】

##### 実施例

以下の実施例によって、高温水蒸気電解装置の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度を1ppm以下好ましくは、0.1ppm以下にすることによって、電解装置の耐久性を著しく向上させることを示す。

#### 【0016】

図3に示すフローにしたがって、ガスボンベから、硫黄濃度を100ppm、10ppm、1ppm、0.1ppmに調整したメタンガスを、温度調整器によって温度を約700℃に調整した後、固体酸化物電解質隔膜によって電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解槽の陽極側に供給し、陰極側に約700℃の高温水蒸気を供給し、電極に電力を印可して水蒸気の電気分解を行った。固体酸化物電解質としては、イットリウム安定化ジルコニア（YSZ）を用いた。

#### 【0017】

電解槽の陰極側から生成する水素含有ガスを、流量計及びガス濃度計に通して、流量及び水素ガス濃度を測定しながら、電解槽を継続運転した。

#### 【0018】

図4に、電解装置での電解電圧の変化を示す。電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度が100ppm、10ppmの場合には、それぞれ運転100時間及び運転200時間程度で電解電圧が急激に上昇し、この時点で運転を停止した。還元性ガス中の硫黄分濃度が1ppm、0.1ppmの場合には300時間を超えても電解電圧は初期電



圧と変化せずに安定しており、高濃度の水素を含有するガスが安定した流量で得られた。電解電圧が上昇するということは、より大きな電圧が必要となるため、電解装置としては性能が低下したことを意味する。図4より、電解槽の陽極側に供給する還元性ガス中の硫黄分濃度が1 ppm、より好ましくは0.1 ppm以下の場合に、高温水蒸気電解装置の耐久性が著しく向上したことが分かる。

【0019】

本発明の各種態様は、以下の通りである。

1. 固体酸化物電解質を用いて、還元性ガスを陽極側に、高温水蒸気を陰極側に供給し、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素製造方法において、還元性ガスを、硫黄除去装置で処理した後に陽極側に供給することを特徴とする水素製造方法。

【0020】

2. 硫黄除去装置を用いて還元性ガス中の硫黄分を1 ppm以下好ましくは、0.1 ppm以下として陽極側に供給することを特徴とする上記第1項に記載の水素製造方法。

【0021】

3. 該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅－亜鉛系脱硫材、銅－亜鉛－アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする上記第1項又は第2項に記載の水素製造方法。

【0022】

4. 固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路、及び還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路を具備し、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路に硫黄除去装置を配したことを特徴とする水素製造装置。

【0023】

5. 該硫黄除去装置において、硫黄除去材として、活性炭、鉄、ニッケル、鉄及びニッケルを主成分とする合金、鉄及びニッケルをアルミナに担持した金属担持材料、銅－亜鉛系脱硫材、銅－亜鉛－アルミニウム系脱硫材を用いることを特徴とする上記第4項に記載の水素製造装置。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明によれば、より経済的な水素製造が可能になり、水素を用いて化学製品を工業的に製造する産業において本発明によって製造される高純度水素ガスを提供することが出来る。また、燃料電池用途に利用される燃料として、本発明によって製造される高純度水素ガスを利用できる。更に、燃料電池自動車が普及するなかで、大量の高純度水素の需要が要求されるが、本発明は、地域に関係なく、全国的範囲で、高純度水素ガスを低価格で製造することにより、燃料電池自動車のより一層の普及を促進できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】 本発明方法において使用される高温水蒸気電気分解装置の概念図である。

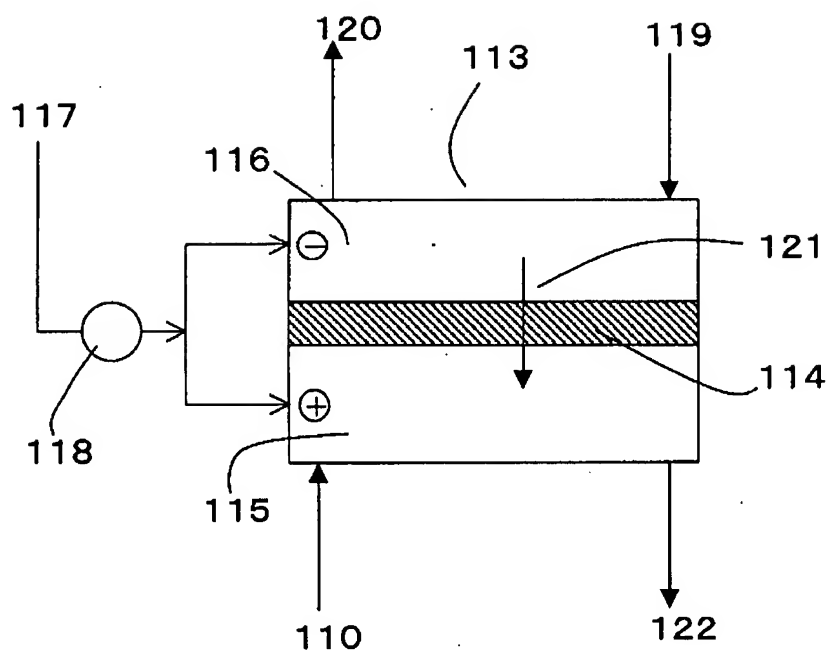
【図2】 本発明の一態様にかかる水素製造方法のフロー図である。

【図3】 本発明の実施例において用いた実験装置のフロー図である。

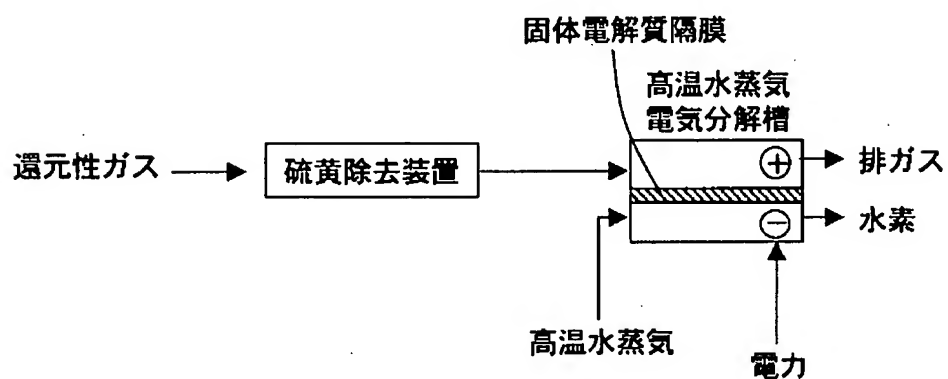
【図4】 本発明の実施例の結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

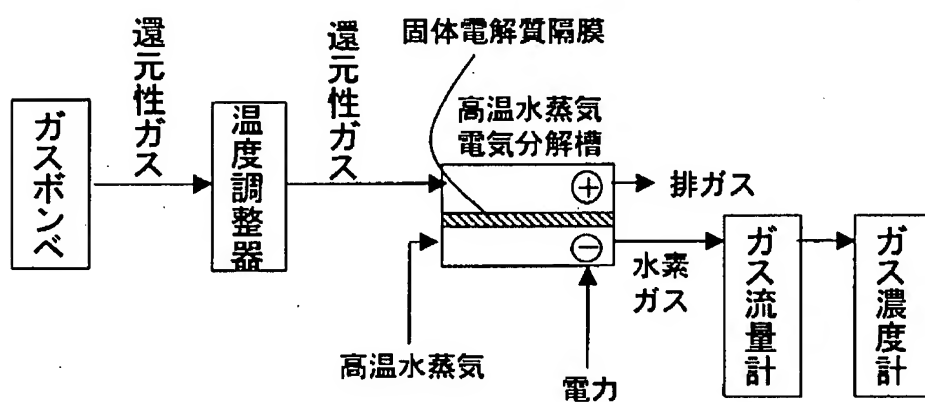
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【 図 4 】

